

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 14 February 2001 (14.02.01)	Applicant's or agent's file reference FP-6607PCT
International application No. PCT/JP00/04239	Priority date (day/month/year) 29 June 1999 (29.06.99)
International filing date (day/month/year) 28 June 2000 (28.06.00)	
Applicant SAITO, Hideya et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 December 2000 (27.12.00)
☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer R. Forax Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

**THIS PAGE BLANK (COPY)**

E P

U S

P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条 PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F P - 6 6 0 7 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 4 2 3 9	国際出願日 (日.月.年) 2 8 . 0 6 . 0 0	優先日 (日.月.年) 2 9 . 0 6 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 210/02, C08F 214/28, C08F 214/22, C08L 23/06, C08L 27/12, C08K 5/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 210/02, C08F 214/28, C08F 214/22, C08L 23/06, C08L 27/12, C08K 5/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

DERWENT WPIL "OIL(W)SEAL", IC=C08L-027/12

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP, 684277, A1 (AUSIMONTs. p. A.) 29. 11月. 1995 (29. 11. 95) 特許請求の範囲 & JP, 8-012840, A, 特許請求の範囲	1-6, 10-14 7-9
X A	JP, 9-067494, A (日本ゼオン株式会社) 11. 3月. 1997 (11. 03. 97), 特許請求の範囲、第7欄21-51行目、第12欄35-45行目、 (ファミリー無し)	1-7, 9-14 8
A	US, 5354824, A1 (AUSIMONTs. p. A.) 11. 10月. 1994 (11. 10. 94) 特許請求の範囲 & JP, 6-248027, A, 特許請求の範囲	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

101018367(01307)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FP-6607PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04239	International filing date (day/month/year) 28 June 2000 (28.06.00)	Priority date (day/month/year) 29 June 1999 (29.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 210/02, 214/28, 214/22, C08L 23/06, 27/12, C08K 5/04		
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED  
MAR 20 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand 27 December 2000 (27.12.00)	Date of completion of this report 18 September 2001 (18.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04239

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-34, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
 pages 8,11-14, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 1,5,9-10, filed with the letter of 07 June 2001 (07.06.2001)
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.  
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 2-4,6-7
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP 00/04239

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1, 5, 8-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 5, 8-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 5, 8-14	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

None of the documents cited in the international search report discloses a fluorine-containing three-component copolymer described in Claim 1, 5 or 8-9, a composition described in Claim 10-12 containing a fluorine-containing three-component copolymer described in Claim 1, 5 or 8-9, or a moulded product described in Claim 13 or 14 formed from a composition described in Claim 10-12, and these could not be deduced easily by a person skilled in the art from disclosures in any of these documents.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 1 月 4 日 (04.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/00696 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 210/02, 214/28,  
214/22, C08L 23/06, 27/12, C08K 5/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04239

(22) 国際出願日: 2000 年 6 月 28 日 (28.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平 11/183676 1999 年 6 月 29 日 (29.06.1999) JP  
特願 2000/86667 2000 年 3 月 27 日 (27.03.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン  
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];  
〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号 梅  
田 センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 秀 哉

(SAITO, Hideya) [JP/JP]. 樋口 哲也 (HIGUCHI, Tet-  
suya) [JP/JP]. 小松 聡 (KOMATSU, Satoshi) [JP/JP].  
田中 孝之 (TANAKA, Takayuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大  
阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒  
540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 22 号 NS  
ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUOROELASTOMER AND VULCANIZED MOLDING

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマーおよび加硫成形体

(57) Abstract: An elastomeric fluoroterpolymer which is suitable for use as a hose or in oil seal for automotive engine oils, has sufficient amine resistance while retaining heat, oil, and chemical resistance and other properties nearly comparable to those of conventional fluororubbers, and is capable of polyol vulcanization. It comprises 10 to 85 mol% ethylene units, 14.9 to 50 mol% hexafluoropropylene units, and 0.1 to 45 mol% vinylidene fluoride units.

(57) 要約:

自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールに  
好適でかつ、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、  
耐薬品性などを維持しながら、必要十分な耐アミン性を  
有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体  
であって、エチレン 10～85 モル %、ヘキサフルオロプロ  
ピレン 14.9～50 モル % およびビニリデンフルオリド 0.  
1～45 モル % からなるエラストマー性含フッ素三元共重  
合体を提供する。



WO 01/00696 A1



## 明 細 書

### 含フッ素エラストマーおよび加硫成形体

#### 技術分野

本発明は新規なエラストマー性含フッ素三元共重合体（フッ素ゴム）およびそれを用いた加硫用組成物、さらにはオイルシール部品などの加硫成形体に関する。

#### 背景技術

ビニリデンフルオライド（VdF）／ヘキサフルオロプロピレン（HFP）共重合体やVdF／HFP／テトラフルオロエチレン（TFE）共重合体などの含フッ素エラストマー（フッ素ゴム）はその卓越した耐熱性、耐薬品性、耐油性などの特性から、高温や種々の薬品への曝露など苛酷な使用条件が要求される分野、たとえば自動車産業、航空機産業、半導体産業などの分野で各種の部品の材料として使用されている。

こうした分野の中でも、フッ素ゴムの最大の用途は自動車関連機器のシール材やホース材などである。とくにエンジンオイルに曝露される部分に使用されるゴム材料には、耐熱性および耐油性はもとよりエンジンオイル、A T F、デファレンシャルギヤオイルに安定剤として添加されているアミン系化合物などへの耐薬品性（耐アミン性）が要求される。近年の自動車の低燃費化、高出力化の要請から、エンジンオイル、A T F、デファレンシャルギヤオイルにもより一層苛酷な使用条件に耐え得ることが要求されるようになり、添加量は多くなる傾向に

あり、前記のような従来型のフッ素ゴムでは対応できなくなっている。

そこで、耐アミン性のフッ素ゴムとしてエチレン（E）とHFPとのエラストマー性の共重合体が注目されるようになった。このE／HFP共重合体は従来のフッ素ゴムと同様な機械的特性をもち、かつ従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐溶剤性、耐油性を有している。

E／HFP共重合体からなるフッ素ゴムは、そうした特性を利用してつぎのような自動車のエンジンやトランスミッション、シャーシなどの各種部品としての効果が期待される。

エンジン系統としてはつぎのものが代表的に例示できる。

（エンジン本体関連）

ガスケット類：

シリンダーヘッドガスケット、シリンダーヘッドカバーガスケット、オイルパッキン、タイミングベルトカバーガスケットなど

エンジンオイルシール類：

Ｏーリング、パッキンなど

エンジン本体ホース類：

コントロールホースなど

その他：

パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシールなど

（シャフト関連）

クランクシャフトシール、カムシャフトシールなど

（バルブ関連）



バルブシステムオイルシールなど

(エンジンオイルクーラー関連)

エンジンオイルクーラーホース、オイルリターンホース、シールガスケットなど

(バキュームポンプ関連)

バキュームポンプオイルホースなど

(燃料ポンプ関連)

燃料ポンプ用オイルシール、燃料ポンプ用ダイヤフラム、燃料ポンプ用バルブなど

(燃料ホース関連)

フィルター(ネック)ホース、燃料供給ホース、燃料リターンホース、ベーパー(エバポ)ホース、ベント(ブリーザー)ホースなど

(燃料タンク関連)

インタンクホース、フィルターシール、タンクパッキン、インタンクフューエルポンプマウントなど

(燃料チューブ関連)

燃料チューブ、燃料チューブのコネクタ用Ｏーリングなど

(燃料噴射装置関連)

インジェクタークッションリング、インジェクターシールリング、インジェクターＯーリング、燃料噴射装置用プレッシャーレギュレーターダイヤフラムなど

(キャブレター関連)

ニードルバルブ芯弁、加速ポンプピストンパッキン、フランジガスケット、キャブレター用コントロールホース、キャブレターのセンサー用ダイヤフラムなど

(複合空気制御装置関連)

複合空気制御装置バルブシート、複合空気制御装置用ダイヤフラムなど

(マニホールド関連)

吸気マニホールドパッキン、排気マニホールドパッキンなど

(排気再循環装置関連)

排気再循環装置ダイヤフラム、排気再循環装置コントロールホースなど

(BPT関連)

BPT用ダイヤフラムなど

(アフターバーン装置関連)

アフターバーン防止バルブシートなど

(スロットル関連)

スロットルボディパッキンなど

(ターボチャージャー関連)

供給用ターボオイルホース、リターン用ターボオイルホース、ターボエアーホース、ターボチャージャー用インタークーラーホース、ターボチャージャー用タービンシャフトシールなど

(その他)

パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシールなど

トランスミッション系統ではつぎのものが代表的にあげられる。

(トランスミッション関連)

トランスミッション用のベアリングシールやオイルシール、Oーリング、パッキンなど、トルクコンバータ用ホースなど

(オートマテックトルクコンバータ (AT) 関連)

ミッションオイルシール、ATFオイルシール、AT用のOーリングやパッキン、フロントポンプシールなど

またシャーシ系統ではつぎのものが代表的にあげられる。

(ステアリング関連)

パワーステアリングオイルホースなど

(ブレーキオイルホース関連)

ブレーキオイル用のホース、オイルシール、Oーリング、パッキンなど

(ブレーキ系のマスターバック関連)

マスターバック用の大気弁、真空弁、ダイヤフラムなど

(ブレーキ系のマスターシリンダー関連)

マスターシリンダーのピストンキャップ (ゴムキャップ) など

(キャリパー関連)

キャリパーシールなど

(ブーツ関連)

ブーツなど

さらにその他のものとして、たとえばホイールベアリングシール、ギヤボックスオイルシール、ディファレンシャルオイルシール、ピニオンシール、リアーアクスルピニオンシール、ユニバーサルジョイントのガスケット、スピードメーターのピニオンシール、トルク伝達用のOーリングやオイルシール、ツインキャブチューブなどがあげられる。

このE / HFP共重合体を成形体として使用する場合、

加硫工程を経なければならないことは、一般のゴムと同じである。加硫系としては各種の方法が知られているが、VdFをユニットとして含む多くのフッ素ゴムの場合、加工性に優れまた得られる成形体が良好な圧縮永久歪性をもつことから、VdFユニットをキュアサイトとするポリオール加硫系が最もよく採用されている。過酸化物を用いるパーオキサイド加硫系も採用されているが、成形時の金型汚れが大きいいため特別な場合に使用されるに止まっている。この他、場合によっては、ジアミンを用いるポリアミン加硫系も採用される。

ところで日本化学会誌、1980年、(1)、112頁によれば、E/HFP共重合体はポリオール加硫ができず、パーオキサイド加硫によらざるを得ないとされている。これは、E/HFP共重合体がポリオール加硫のキュアサイトになり得る求核試薬の攻撃を受けやすい部分（たとえば前記VdFユニット）を実質的にもっていないため、ポリオール加硫ができないからである。一方、この特徴がE/HFP共重合体に優れた耐アミン性を与えているのである。

そこで特開平6-248027号公報では、ポリオール加硫可能で耐アミン性をもつエチレン（E）2～25モル%とヘキサフルオロプロピレン（HFP）16～30モル%とビニリデンフルオライド（VdF）47～80モル%からなるポリオール加硫系に配慮し、VdFユニットを多くした三元共重合体を提案している。

しかし、本発明者らの研究によって、この三元共重合体はVdFユニットの割合が多すぎるか、またエチレンユニットの割合が少なすぎるため、前記のようなより一層

苛酷になった使用条件、とくに耐アミン性については充分には対応できていないことが判明した。

本発明者らは、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要かつ十分な耐アミン性を有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体を得ることを課題として鋭意研究を重ねた結果、エチレンとヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドを特定の組成で共重合して得られる三元共重合体がエラストマー性を有し、かつ前記の特性を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 発明の開示

すなわち本発明は、エチレン10～85モル%、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)14.9～50モル%およびビニリデンフルオライド(VdF)0.1～45モル%のエラストマー性含フッ素三元共重合体に関する。

さらに本発明は、エチレン27～40モル%、ビニリデンフルオライド45モル%を超え58モル%以下およびヘキサフルオロプロピレン28モル%未満の残余からなるエラストマー性含フッ素三元共重合体に関する。

これらのエラストマー性含フッ素三元共重合体に、加硫剤さらに要すれば加硫促進剤を加えることにより加硫用組成物とすることができる。加硫剤としては、ポリオール系加硫剤であることが好ましい。

本発明はまた、この加硫用組成物を成形加硫して得られる、たとえばオイルシールなどの加硫成形体にも関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明のエラストマー性含フッ素三元共重合体の一つは、エチレン10～85モル%とHFP 14.9～50モル%とVdF 0.1～45モル%、好ましくはエチレン10～65モル%とHFP 15～45モル%とVdF 0.1～45モル%からなる。エチレンユニットが多すぎると耐油性が低下し、少なすぎると低温での柔軟性（低温性）がわるくなる。エチレンユニットは10～65モル%、とくに30～65モル%が好ましい。またHFPユニットが多すぎると低温性がわるくなり、少なすぎるとエラストマー性が失われ樹脂状となる。VdFユニットは好ましくは5～45モル%、とくに好ましくは20～45モル%である。VdFユニットが5モル%以下の場合ポリオール加硫のキュアサイトが少なくなりポリオール加硫を単独で行なうことが困難となるが、0.1モル%以上の場合はパーオキサイド加硫を併用することにより加硫成形が可能である。またVdFユニットが5モル%を超えるとポリオール加硫を単独で行なうことができるが、ポリオール加硫性を高めるには20モル%以上とすることが好ましい。一方、45モル%よりも多くなると耐アミン性が低下していく。

耐アミン性を最も考慮し、ポリオール加硫性との両立を維持しようとする場合、VdFユニットは5～35モル%、特に5～25モル%とすることが好ましい。

耐アミン性を重視しかつ必要十分なポリオール加硫性も与えるには、上記の組成範囲が適切であり、とくに耐アミン性とポリオール加硫性のバランスがよい点からエチレン／HFP／VdF（モル%比。以下同様）が20～50／20～40／28～42であるのが好ましい。

ただ、耐アミン性を多少犠牲にしてもポリオール加硫性を高め加工性を向上させる場合はVdFユニットの割合を45モル%を超えて導入したエラストマー性含フッ素三元共重合体、すなわちエチレン/HFP/VdFが27~40/14.9~28/45を超え58以下の新規な共重合体も使用可能である。

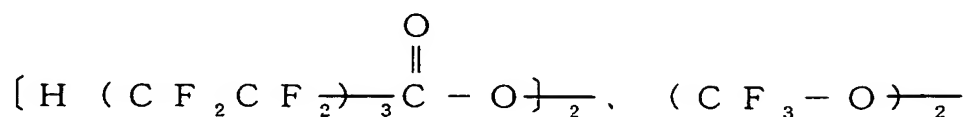
また、低温での柔軟性を重視する場合、すなわちエチレンが65モル%を超え85モル%以下の場合には、HFPユニットが14.9~35モル%でVdFユニットが0.1~20モル%であることが好ましい。

本発明のエラストマー性含フッ素三元共重合体の製造は、一般的なラジカル重合法により行なうことができる。重合形態は乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合のいずれも採用できるが、工業的に実施が容易で高分子量体を得やすいことから、乳化重合法および懸濁重合法が有利である。

ラジカル重合に使用するラジカル重合開始剤としては、たとえば有機または無機の過酸化物、過硫酸塩、アゾ化合物などが使用できる。

有機過酸化物としては、たとえば2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド；イソブチルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、スクシニクアシッドパーオキシドなどのジアシルパーオキシド；ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ピ

ス（４-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-２-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-２-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-２-メトキシブチルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；１，１，３，３-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、１-シクロヘキシル-１-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、１，１，３，３-テトラメチルブチルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート、２，５-ジメチル-２，５-ビス（２-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、１-シクロヘキシル-１-メチルエチルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ２-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ２-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ３，５，５-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ２-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテートなどのパーオキシエステル；



などがあげられる。

無機過酸化物としては、たとえば過酸化水素があげられる。

過硫酸塩としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過



硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどがあげられる。

また過酸化物と過硫酸塩の場合、還元剤と組み合わせて使用することも可能である。還元剤としては、たとえば亜硫酸、次亜硫酸、メタ重亜硫酸、亜ニチオン酸、チオ亜硫酸、亜リン酸もしくはハイドロ亜リン酸のナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム塩、または容易に酸化され得る金属化合物、たとえば第1鉄、第1銅および銀の塩などが例示できる。

アゾ化合物としては、たとえばシアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、ポリジメチルシロキサンセグメント含有マクロアゾ化合物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒド

ロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビスイソブチルアミドニ水和物、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]などがあげられる。

ラジカル重合開始剤はモノマー全量の0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%とする。

本発明の製造法における重合法としてヨウ素移動重合法(特開昭53-125491号公報参照)も採用することができる。その場合、一般式(I)：



(式中、Rは炭素数1~16の飽和もしくは不飽和の2価のフルオロ炭化水素基または2価のクロロフルオロ炭化水素基または炭素数1~3の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基であり、xおよびyは0、1または2であり、 $x + y = 2$ である)で表わされる化合物の存在下に重合するとき、重合速度が大きくなる点で有利である。

式(I)の化合物としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパン、 $CF_2Br_2$ 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFClBr_2$ 、 $BrCF_2CFClBr$ 、 $CFBrClCFClBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-

3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンの各種置換位置のモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、モノヨードジブロモ置換体、(2-ヨードエチル) および (2-ブロモエチル) 置換体などがあげられる。

これらの中でも、重合反応性、架橋反応性、入手の容易さなどから、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、ジヨードメタンなどが好ましい。

そのほかのヨウ素含有モノマーとして、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ(6,6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン)、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン)などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

乳化重合の場合、重合温度は5～150℃、重合時間は0.5～100時間でよい。

また、乳化重合の場合、重合生成物を通常、凝析法により分離回収する。この凝析工程では、金属塩を使用するいわゆる塩析のほか、金属の混入を回避したい場合は酸を加えて凝析させてもよい。

本発明のエラストマー性の含フッ素三元共重合体は、つぎの物性を有している。

数平均分子量(ポリスチレン換算) : 5,000～500,000

重量平均分子量 : 10,000～4,000,000

ガラス転移温度 : -20℃～+10℃

本発明のエラストマー性の含フッ素三元共重合体の製造の際、他のモノマーをさらに共重合させて4元以上の

共重合体とすることもできる。共重合可能なモノマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、プロピレンなどがあげられ、とくに生産性の向上が図れる点からTFE、CTFEが好ましい。これらの他のモノマーの共重合割合は10モル％まで、好ましくは1～5モル％である。

本発明はさらに、前記エラストマー性の含フッ素三元共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤からなる加硫用組成物に関する。

加硫剤の配合量は加硫剤の種類および含フッ素三元共重合体の組成（キュアサイトの数など）に応じて従来と同様の範囲内で適宜選定すればよい。通常、共重合体100重量部（以下、「部」という）あたり0.5～5部である。また加硫促進剤についても同じく従来範囲内で選定すればよく、通常、共重合体100部あたり0.2～10部である。

本発明の含フッ素三元共重合体は前記のとおり、フッ素ゴムの特性を維持したまま耐アミン性が向上しており、しかも加工上有利なポリオール加硫が可能なエラストマーである。

したがって、本発明の加硫用組成物の加硫法はポリオール加硫法が最も好ましいが、もちろんパーオキサイド加硫法、ポリアミン加硫法も採用できる。

ポリオール加硫法に使用するポリオール加硫剤としては従来よりフッ素ゴムの加硫剤として知られている化合物が使用でき、たとえばポリヒドロキシ化合物、とくに

ポリヒドロキシ芳香族化合物が好ましく使用できる。具体例としては、たとえば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆる「ビスフェノールA」)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(いわゆる「ビスフェノールAF」)、レゾルシン、1,3-トリヒドロキシベンゼン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシスチルベン、2,6-ジヒドロキシアンスラセン、ヒドロキノン、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(いわゆる「ビスフェノールB」)、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールA、3,3',5,5'-テトラブロモビスフェノールA、またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩などがあげられる。ただし、共重合体の凝析を酸を用いて行なった場合は、上記金属塩は使用しないことが好ましい。

ポリオール加硫における加硫促進剤としては、フッ素ゴムのポリオール加硫の加硫促進剤として知られているオニウム化合物が使用でき、たとえば第4級アンモニウム塩などのアンモニウム化合物、第4級ホスホニウム塩などのホスホニウム化合物のほか、オキソニウム化合物、スルホニウム化合物などがあげられ、とくに第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩が好ましい。

第4級アンモニウム塩としては、たとえば8-メチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-メチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-メチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム-メチルスルフェート、8-エチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-プロピル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-ドデシル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ドデシル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-エイコシル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-テトラコシル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-フェネチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-(3-フェニルプロピル)-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリドなど；フェニルトリメチルアンモニウムクロリド、フェニルトリメチルアンモニウムブロミド、硫酸水素フェニルトリメチルアンモニウム、フェニルトリエチルアンモニウムクロリド、フェニルトリオクチルアンモニウムブロミドなど；1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムオクタン酸塩、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-

ーウンデセニウムノナン酸塩、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムデカン酸塩、1,6-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネニウムオクタン酸塩、テトラブチルアンモニウムオクタン酸塩、テトラブチルアンモニウムノナン酸塩、トリオクチルメチルアンモニウムオクタン酸塩、トリオクチルメチルアンモニウムノナン酸塩など；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムギ酸塩、1,6-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネニウムギ酸塩、テトラブチルアンモニウムギ酸塩、トリオクチルメチルアンモニウムギ酸塩など；硫酸水素テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸水素ベンジルトリブチルアンモニウム、硫酸水素トリオクチルメチルアンモニウム、硫酸水素1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム、硫酸水素8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムなどがあげられる。これらの中でも、硫酸水素テトラブチルアンモニウムなどの有機第4級アンモニウム硫酸水素塩類が、加硫性を向上させる点から好ましい。

第4級ホスホニウム塩としては、たとえばテトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムベンゾトリアゾール塩、テトラブチルホスホニウムベンゾトリアゾール塩、トリフェニルベンジルホスホニウムベンゾトリアゾール塩などがあげられる。

さらに、加硫性を向上させる目的から、たとえばジメ

チルスルホン、ジエチルスルホン、ジブチルスルホン、メチルエチルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホランなど；1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕-5-ノネン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンイミン、ピペリジン、モルホリン、ピリジン、ベンゾトリアゾール、p-ジメチルアミノピリジン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシドなどを添加してもよい。

ポリオール系加硫剤（たとえばポリヒドロキシ化合物）は、共重合体100部あたり通常0.5～5部、好ましくは1～2部である。また加硫促進剤（たとえばオニウム化合物）は共重合体100部あたり通常0.2～10部、好ましくは0.5～5部である。

ポリオール加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。混練はインターナルミキサー、パンバリーミキサーなどが好ましく使用できる。一般に1次加硫の条件は、温度100～200℃で、時間10～180分間、圧力2～10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150～300℃で、時間30分間～30時間程度の範囲から採用される。



本発明の加硫用組成物の特徴の1つは、このポリオール加硫が容易に実施できる点にあり、その結果、金型汚れが少なく、得られる加硫成形体は耐熱性に優れ、さらに金属との接着も容易であるなどの優れたゴム加工性や特性を享受できる。

前記のように、本発明の加硫用組成物にはポリオール加硫以外のパーオキサイド加硫法、ポリアミン加硫法も適用できる。

パーオキサイド加硫に用いる過酸化物としては通常、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生する有機系の過酸化物が好ましく使用される。具体例としては、たとえば1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)-ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどがあげられる。これらの中でもジアルキル系、とくにt-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドが好ましい。

有機過酸化物の使用量は有機過酸化物中の活性な-O

—O—結合量、分解温度などを考慮して適宜決定すればよく、通常、共重合体100部あたり0.05~10部、好ましくは1.0~5部である。

有機過酸化物によるパーオキサイド加硫では、加硫助剤（加硫促進剤）を使用することにより、硬化（加硫）が顕著に促進される。そうした加硫助剤としては従来より使用されているものがあげられ、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられ、とくにトリアリルイソシアヌレートが好ましい。使用量は、共重合体100部あたり通常、0.1~10部、好ましくは0.5~5部である。

パーオキサイド加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100~200℃で、時間5~60分間、圧力2~10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150~300℃で、時間30分間~30時間程度の範囲から採用される。

ポリアミン加硫に用いるポリアミン化合物は加硫剤として機能するほか、加硫物の機械的性質（たとえば破断強度など）を改善する。具体例としては、たとえばエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、アリルアミン、n-アミルアミン、エタノールアミ

ンなどのモノアミン類；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、3,9-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカンなどのジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのポリアミン類があげられ、とくに2個以上の末端アミノ基を有するアミン化合物が好ましい。使用量は共重合体100部あたり、通常0.5～10部、好ましくは1～5部である。

ポリアミン加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100～200℃で、時間5～120分間、圧力2～10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150～300℃で、時間30分間～30時間程度の範囲から採用される。

本発明の加硫成形体は前記のとおり、優れた耐熱性、耐油性、耐アミン性、耐薬品性を有しており、自動車産業、航空機産業、半導体産業における各種部品に使用できる。とくに、耐熱性、耐油性、耐アミン性を活かして、オイルシール用の部品、たとえば自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールなどに好適である。そのほかの好適な成形品をつぎに列挙する。

一般的適用成形品：

自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐アミン、耐油、耐薬品、耐スチームあるいは耐候用のパッキ

ング、オーリング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、オーリング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキング、オーリング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、オーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、オーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、PPC複写機のロールブレードなどへの用途に好適である。

さらに具体的には、以下のような用途を示すことができる。

#### (イ)自動車関連

前記の種々の自動車関連用途に使用できる。より具体的には、

##### ①シール用途：

- ・ クランクシャフトシール、
- ・ ギアボックスシール、
- ・ パワーピストンパッキン、
- ・ シリンダーライナーのシール、
- ・ バルブシステムのシール、
- ・ 自動変速機のフロントポンプシール、
- ・ リアアクスルピニオンシール、
- ・ ユニバーサルジョイントのガスケット、

- ・スピードメーターのピニオンシール、
- ・フートブレーキのピストンカップ、
- ・トルク伝達のＯーリング、オイルシール
- ・排ガス再燃焼装置のシール、
- ・ベアリングシール
- ・ディファレンシャルシール
- ・ホイールベアリングシール

②ホース用途：

- ・EGRチューブ、
- ・ツインキャブチューブ

③ダイヤフラム用途：

- ・キャブレターのセンサー用ダイヤフラム

④その他の用途：

- ・防振ゴム（エンジンマウント、排気部など）、
- ・再燃焼装置用ホース

(ロ)化学工業関連

①シール用途：

- ・化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、
- ・熱交換器のシール、
- ・硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、
- ・農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
- ・ガス配管のシール、
- ・メッキ液用シール、
- ・高温真空乾燥機のパッキン、
- ・製紙用ベルトのコロシール、
- ・燃料電池のシール、
- ・風洞のジョイントシール

②ロール用：

- ・耐トリクレン用ロール（繊維染色用）

③ その他の用途：

- ・耐酸ホース（濃硫酸用）、
- ・ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、
- ・塩素ガス移送ホース、
- ・ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、
- ・分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品

（ハ）一般機器、機械関連

① シール用途：

- ・油圧、潤滑機械のシール、
- ・ベアリングシール、
- ・乾式複写機のシール、
- ・ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
- ・六フッ化ウランの濃縮装置のシール、
- ・サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、
- ・自動包装機のシール

② その他の用途：

- ・印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、
- ・乾式複写機のベルト、ロール、
- ・空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム（公害測定器）、
- ・印刷機のロール、ベルト、

- ・ 酸 洗 い 用 絞 り ロ ー ル

(ニ) 航 空 機 関 連

- ・ ジェットエンジンバルブシステムシール、
- ・ 燃料供給用ホース、ガスケットおよびＯーリング、
- ・ ローテータィングシャフトシール、
- ・ 油圧機器のガスケット、
- ・ 防火壁シール

(ホ) 船 舶 関 連

- ・ スクリューのプロペラシャフト船尾シール、
- ・ ディーゼルエンジンの吸排気用バルブシステムシール、
- ・ バタフライバルブのバルブシール、
- ・ バタフライ弁の軸シール

(ヘ) 食 品 、 医 薬 関 連

- ・ プレート式熱交換器のシール、
- ・ 自動販売機の電磁弁シール、
- ・ 薬栓

(ト) 電 機 関 連

- ・ 新幹線の絶縁油キャップ、
- ・ 液封型トランスのベンチングシール、
- ・ 油井ケーブルのジャケット

さらに、本発明の成形体は、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板などの製造装置の、たとえばCVD装置、エッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、イオン注入装置、排気装置などの耐プラズマ性の要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロール、ライニング、コーテ

ィング；また、ウェットエッチャー、洗浄装置、薬液配管、ガス配管などの耐薬品性が要求される部位のオーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロール；さらにこれらの装置のノンダスト化、メタルフリーの要求される部位のオーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロールとしても用いることができる。

その他の耐薬品性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶バルブ、プラズマディスプレイパネルなどの製造装置における、レジスト現像液、剥離液、ウエハー洗浄液用のオーリング、シール材、ホース、チューブ、ポンプのダイヤフラム、ウエハー搬送用のロールなどがあげられる。

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。  
実施例 1

3 リットルの内容積のステンレススチール製オートクレープに、イオン交換水 1.5 リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 150.0 g を仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン（HFP）を 500.0 g 仕込み、オートクレープ内温度を 65℃ に昇温し、ついでエチレン／ビニリデンフルオライド（VdF）混合ガス（50／50 モル％）をオートクレープ内の圧力が 30 kg / cm<sup>2</sup> G になるまで圧入した。電磁式攪拌機で系を攪拌しながら圧力が一定になるまで放置し、ついで過硫酸アンモニウム（APS）0.5 g 水溶液を窒素ガスで圧入して反応を開始した。反応が進行するにしたがって圧力が低下するので、その圧力低下をエチレン／VdF 混合ガ



ス（50／50モル％）を加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で26.6時間反応させた。また反応終了までにAPSを合計2.5g添加した。

反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を塩化カルシウム水溶液にて凝析し、イオン交換水で洗浄後120℃で恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を529g得た。

この重合生成物を<sup>1</sup>H-NMR、元素分析、GPCおよびDSCといった分析法で共重合組成、分子量およびガラス転移温度を測定したところ、エチレン40.0モル％、HFP 38.9モル％およびVdF 21.1モル％の三元共重合体であり、数平均分子量（ポリスチレン換算）は85,000、重量平均分子量は2,200,000、ガラス転移温度は-1.7℃であった。

## 実施例 2

3リットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水1.5リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム75.0gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン（HFP）を500.0g仕込み、オートクレーブ内温度を50℃に昇温し、ついでエチレン／ビニリデンフルオライド（VdF）混合ガス（50／50モル％）をオートクレーブ内の圧力が2.94MPa・G（30kgf／cm<sup>2</sup>G）になるまで圧入した。電磁式攪拌機で系を攪拌しながら圧力が一定になるまで放置し、ついで10重量％過硫酸アンモニウム（APS）水溶液30.0gをプランジャーポンプで圧入して反応を開始した。反応が進行するにしたがって圧力が低下するので、その圧力低下をエチレン／VdF混合ガス（50／50モル％）を

加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で 72 時間反応させた。また反応終了までに APS 水溶液を合計 139.0 g 添加した。

反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を塩化カルシウム水溶液にて凝析し、イオン交換水で洗浄後 120℃ で恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を 460 g 得た。

この重合生成物を実施例 1 と同様にして分析したところ、エチレン 47.2 モル %、HFP 34.9 モル % および VdF 17.9 モル % の三元共重合体であり、数平均分子量（ポリスチレン換算）は 50,000、重量平均分子量は 470,000、ガラス転移温度は -4.7℃ であった。

#### 実施例 3 ～ 4

実施例 1 および 2 でそれぞれ製造したエラストマー性共重合体を使用し、表 1 に示すカーボンブラック、パーオキサイド系加硫剤および加硫促進剤を同表に示す量で混合し、オープンロールを用いて常温にて混練した。いずれの配合物もロールへの密着性がよく、混練が容易であった。得られたゴムコンパウンドを金型に入れ、プレス加硫により一次加硫し、ついでオープン加硫により二次加硫して加硫成形体を製造した。

得られた加硫成形体の常態物性、耐油性、耐アミン性および耐熱性をつぎの方法で測定した。結果を表 1 に示す。

#### （常態物性）

JIS K6301 に従い、JIS-A 硬度 (Hs)、100% モジュラス (M100)、引張破断強度 (TB) および引張破断伸び (EB) を測定する。

(耐エンジンオイル性)

ASTM SF105Gオイル中に、175℃で168時間浸漬後のH<sub>s</sub>変化(度)、TB変化率(%)、EB変化率(%)および体積変化率(%)を測定する。

(耐熱性)

空気中にて230℃で70時間曝露後のH<sub>s</sub>変化(度)、TB変化率(%)およびEB変化率(%)を測定する。

(耐アミン性)

エチレンジアミン中に、室温下16時間浸漬後のH<sub>s</sub>変化(度)、TB変化率(%)、EB変化率(%)および体積変化率(%)を測定する。

なお、表1における各配合剤はつぎのものである。

パーブチルZ：日本油脂(株)製のパーオキサイド系加硫剤

TAIC：トリアリルイソシアネート((株)日本化成製の加硫促進剤)

MA150：MgO(協和化学(株)製の受酸剤)

Thermax N-990：Cancarb社製のカーボンブラック

表 1

	実施例 3	実施例 4
加硫用組成物(重量部)		
エラストマー性共重合体	100 (実施例 1)	100 (実施例 2)
パーブチル Z	3.7	3.7
TAIC	2.5	2.5
MA150	3	3
Thermax N-990	30	30
加硫成形体物性		
常態物性		
Hs (JIS A)	72	72
M100 (MPa)	4.7	5.1
TB(MPa)	12.7	16.7
EB (%)	220	250
耐エンジンオイル性		
Hs変化 (度)	—	-3
TB変化率 (%)	—	-36.7
EB変化率 (%)	—	-35.3
体積変化率 (%)	—	3.7
耐熱性		
Hs変化 (度)	—	6
TB変化率 (%)	—	-19.8
EB変化率 (%)	—	-37.2
耐アミン性		
Hs変化 (度)	0	-3
TB変化率 (%)	2.3	-1.8
EB変化率 (%)	-6.2	0.2
体積変化率 (%)	3.1	2.8

## 実施例 5 ～ 6

実施例 1 および 2 でそれぞれ製造したエラストマー性共重合体を使用し、表 2 に示すカーボンブラック、ポリオール系加硫剤および加硫促進剤を同表に示す量で混合し、オープンロールを用いて常温にて混練した。いずれ

の配合物もロールへの密着性がよく、混練が容易であった。得られたゴムコンパウンドを金型に入れ、プレス加硫により一次加硫し、ついでオープン加硫により二次加硫して加硫成形体を製造した。

得られた加硫成形体の常態物性および耐熱性を実施例4と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

なお、表2における各配合剤はつぎのものである。

ビスフェノールAF：ポリオール系加硫剤

TBAHS：テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩（加硫促進剤）

Ca(OH)<sub>2</sub>：近江化学（株）製

表 2

	実施例5	実施例6
加硫用組成物(重量部)		
エラストマー性共重合体	100（実施例1）	100（実施例2）
ビスフェノールAF	1.5	1.5
TBAHS	0.7	0.7
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6
MA150	3	3
Thermax N-990	30	30
加硫成形体物性		
常態物性		
Hs（JIS A）	77	80
M100（MPa）	4.2	7.8
TB（MPa）	13.4	13.9
EB（％）	280	180
耐熱性		
Hs変化（度）	—	0
TB変化率（％）	—	-11.0
EB変化率（％）	—	-10.4

## 実施例 7 ～ 14

100ミリリットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水50ミリリットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2.5gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態で表3に示す仕込み量のヘキサフルオロプロピレン（HFP）、エチレンおよびビニリデンフルオライド（VdF）を圧入した。ついで10重量%過硫酸アンモニウム（APS）水溶液1.5gをプランジャーポンプで圧入して反応を開始した。反応中は、温度調節機能付きの振とう器にオートクレーブを設置し、内温を65℃に保ち毎分125回の頻度で2時間振とうした。

反応終了後、実施例1と同様にして凝析および洗浄、乾燥して、エラストマー性の重合生成物を表3に示す量で得た。

得られた重合生成物を実施例1と同様にして分析した。結果を表3に示す。

表 3

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
仕込み組成 (g)								
HF P	13.5	13.4	10.7	10.8	8.1	8.1	5.5	5.5
エチレン	1.0	1.0	0.5	0.5	0.6	1.9	0.6	2.0
VdF	3.5	4.5	4.7	5.8	7.0	4.0	7.6	4.6
共重合体組成 (モル%)								
HF P	38.9	37.6	36.3	33.9	32.4	34.5	27.9	31.1
エチレン	52.0	49.5	45.9	36.3	43.2	57.1	40.0	59.3
VdF	9.1	13.0	17.9	29.8	24.4	8.4	32.2	9.6
収量 (g)	0.9	0.9	0.8	1.2	0.7	0.7	0.6	0.5
共重合体分子量								
数平均	22,000	23,000	22,000	35,000	13,000	12,000	12,000	9,000
重量平均	45,000	45,000	43,000	67,000	33,000	28,000	29,000	21,000
ガラス転移温度 (℃)	-6.0	-6.5	-5.8	-5.6	-7.5	-9.0	-10.0	-12.7

産業上の利用可能性

本発明によれば、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要かつ十分な耐アミン性を有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体を提供でき、たとえばエンジンオイル、ATF、デファレンシャルギヤオイルのオイルシールやホースなどとして好適な加硫成形体を提供できる。



## 請求の範囲

1. エチレン10～85モル％、ヘキサフルオロプロピレン14.9～50モル％およびビニリデンフルオライド0.1～45モル％のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
2. エチレン10～65モル％、ヘキサフルオロプロピレン15～45モル％およびビニリデンフルオライド0.1～45モル％の請求の範囲第1項記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
3. ビニリデンフルオライドが5～45モル％である請求の範囲第1項または第2項記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
4. ビニリデンフルオライドが5～35モル％である請求の範囲第1項または第2項記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
5. ビニリデンフルオライドが5～25モル％である請求の範囲第1項または第2項記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
6. ビニリデンフルオライドが20～45モル％である請求の範囲第1項または第2項記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
7. エチレンが30～65モル％である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
8. エチレンが65モル％を超え85モル％以下、ヘキサフルオロプロピレンが14.9～35モル％およびビニリデンフルオライドが0.1～20モル％である請求の範囲第1項記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

9. エチレン27～40モル%、ビニリデンフルオリド45モル%を超え58モル%以下およびヘキサフルオロプロピレン28モル%未満の残余からなるエラストマー性含フッ素三元共重合体。
10. 請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体と加硫剤を含む加硫用組成物。
11. 加硫促進剤を含む請求の範囲第10項記載の組成物。
12. 加硫剤がポリオール系加硫剤である請求の範囲第10項または第11項記載の組成物。
13. 請求の範囲第10項～第12項のいずれかに記載の加硫用組成物を成形加硫してなる加硫成形体。
14. オイルシール部品である請求の範囲第13項記載の加硫成形体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04239

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 210/02, C08F 214/28, C08F 214/22, C08L 23/06, C08L 27/12, C08K 5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 210/02, C08F 214/28, C08F 214/22, C08L 23/06, C08L 27/12, C08K 5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DERWENT WPIL "OIL(W) SEAL", IC=C08L-027/12

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP, 684277, A1 (AUSIMONTs.p.A.), 29 November, 1995 (29.11.95), Claims & JP, 8-012840, A Claims	1-6, 10-14 7-9
X A	JP, 9-067494, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 March, 1997 (11.03.97), Claims; Column 7, lines 21 to 51; Column 12, lines 35 to 45 (Family: none)	1-7, 9-14 8
A	US, 5354824, A1 (AUSIMONTs.p.A.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims & JP, 6-248027, A Claims	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other special  
reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than  
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited  
to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot  
be considered novel or cannot be considered to involve an  
inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot  
be considered to involve an inventive step when the document  
is combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 September, 2000 (25.09.00)

Date of mailing of the international search report  
03 October, 2000 (03.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/04239

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 210/02, C08F 214/28, C08F 214/22, C08L 23/06, C08L 27/12, C08K 5/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 210/02, C08F 214/28, C08F 214/22, C08L 23/06, C08L 27/12, C08K 5/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

DERWENT WPIL "OIL(W)SEAL", IC=C08L-027/12

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP, 684277, A1 (AUSIMONTs. p. A.) 29. 11月. 1995 (29. 11. 95) 特許請求の範囲 & JP, 8-012840, A, 特許請求の範囲	1-6, 10-14 7-9
X A	JP, 9-067494, A (日本ゼオン株式会社) 11. 3月. 1997 (11. 03. 97), 特許請求の範囲、第7欄21-51行目、第12欄35-45行目、 (ファミリー無し).	1-7, 9-14 8
A	US, 5354824, A1 (AUSIMONTs. p. A.) 11. 10月. 1994 (11. 10. 94) 特許請求の範囲 & JP, 6-248027, A, 特許請求の範囲	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

CLAIMS

1. A fluorine-containing elastomeric terpolymer of 10 to 85 %  
by mole of ethylene unit, 14.9 to 50 % by mole of hexafluoropropylene  
5 unit and 0.1 to 45 % by mole of vinylidene fluoride unit.

2. The fluorine-containing elastomeric terpolymer of Claim 1,  
wherein the terpolymer contains 10 to 65 % by mole of ethylene unit, 15  
to 45 % by mole of hexafluoropropylene unit and 0.1 to 45 % by mole of  
10 vinylidene fluoride unit.

3. The fluorine-containing elastomeric terpolymer of Claim 1  
or 2, wherein a proportion of vinylidene fluoride unit is from 5 to 45 % by  
mole.

15

4. The fluorine-containing elastomeric terpolymer of Claim 1  
or 2, wherein a proportion of vinylidene fluoride unit is from 5 to 35 % by  
mole.

20

5. The fluorine-containing elastomeric terpolymer of Claim 1  
or 2, wherein a proportion of vinylidene fluoride unit is from 5 to 25 % by  
mole.

6. The fluorine-containing elastomeric terpolymer of Claim 1  
25 or 2, wherein a proportion of vinylidene fluoride unit is from 20 to 45 %  
by mole.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



7. The fluorine-containing elastomeric terpolymer of any of Claims 1 to 6, wherein a proportion of ethylene unit is from 30 to 65 % by mole.

5           8. The fluorine-containing elastomeric terpolymer of Claim 1, wherein the terpolymer contains more than 65 % by mole and 85 % by mole or less of ethylene unit, 14.9 to 35 % by mole of hexafluoropropylene unit and 0.1 to 20 % by mole of vinylidene fluoride unit.

10

9. A fluorine-containing elastomeric terpolymer of 27 to 40 % by mole of ethylene unit, more than 45 % by mole and 58 % by mole or less of vinylidene fluoride unit and a residual amount less than 28 % by mole of hexafluoropropylene unit.

15

10. A composition for vulcanization which comprises the fluorine-containing elastomeric terpolymer of any of Claims 1 to 9 and a vulcanizing agent.

20

11. The composition of Claim 10, which contains a vulcanization accelerator.

12. The composition of Claim 10 or 11, wherein the vulcanizing agent is a polyol vulcanizing agent.

25

13. A vulcanized molded article produced by molding and vulcanizing the composition for vulcanization of any of Claims 10 to 12.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

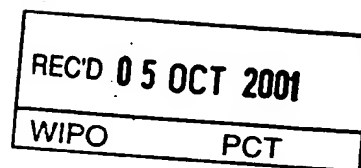
14. The vulcanized molded article of Claim 13, which is used for parts for oil seal.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 FP-6607PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04239	国際出願日 (日.月.年) 28.06.00	優先日 (日.月.年) 29.06.99
国際特許分類(IPC) IntCl <sup>7</sup> C08F210/02、C08F214/28、C08F214/22、C08L 23/06、C08L27/12、C08K5/04		
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。  <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>2</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 27.12.00	国際予備審査報告を作成した日 18.09.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員)  関 政立  電話番号 03-3581-1101 内線 3495	4 J 9843

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-34 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 8, 11-14 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 1, 5, 9-10 項、 07.06.01 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 2-4, 6-7 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1, 5, 8-14

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲 1, 5, 8-14

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1, 5, 8-14

有

請求の範囲

無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1, 5, 8-9の含フッ素三元共重合体、請求の範囲1, 5, 8-9の含フッ素三元共重合体を含んだ請求の範囲10-12の組成物、及び、請求の範囲10-12の組成物を成形した請求の範囲13-14の成形体は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも記載されておらず、また、いずれの文献の記載からも当業者が容易に導くことができたものではない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 請求の範囲

1. (補正後) エチレン 30 ~ 85 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 14.9 ~ 45 モル% およびビニリデンフルオライド 0.1 ~ 25 モル% (ただし、エチレン 35 モル% でヘキサフルオロプロピレン 40 モル% でビニリデンフルオライド 25 モル% の組成は除く) のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
2. (削除)
3. (削除)
4. (削除)
5. (補正後) ビニリデンフルオライドが 5 ~ 25 モル% である請求の範囲第 1 項記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
6. (削除)
7. (削除)
8. エチレンが 65 モル% を超え 85 モル% 以下、ヘキサフルオロプロピレンが 14.9 ~ 35 モル% およびビニリデンフルオライドが 0.1 ~ 20 モル% である請求の範囲第 1 項記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9. (補正後) 数平均分子量がポリスチレン換算で 5,000 ~ 500,000 である請求の範囲第 1 項、第 5 項または第 8 項のいずれかに記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。
10. (補正後) 請求の範囲第 1 項、第 5 項、第 8 項または第 9 項のいずれかに記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体と加硫剤を含む加硫用組成物。
11. 加硫促進剤を含む請求の範囲第 10 項記載の組成物。
12. 加硫剤がポリオール系加硫剤である請求の範囲第 10 項または第 11 項記載の組成物。
13. 請求の範囲第 10 項 ~ 第 12 項のいずれかに記載の加硫用組成物を成形加硫してなる加硫成形体。
14. オイルシール部品である請求の範囲第 13 項記載の加硫成形体。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**